

<sup>1</sup>Басараба Ю.Б., <sup>2</sup>Засадний Т.М.<sup>1</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу<sup>2</sup>Фізико-механічний інститут ім.Г.В.Карпенка НАН України, м. Львів

## ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ЦЕОЛІТІВ СОКИРНИЦЬКОГО РОДОВИЩА ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНОЇ ВОДИ

Методами електронної мікроскопії та рентгеноспектрального аналізу досліджено елементний склад та структуру поверхні клиноптилоліту Сокирницького родовища. Методами фізико-хімічного аналізу досліджено адсорбційні властивості клиноптилоліту щодо іонів важких металів Mn, Fe, Cu та амонію у статичному режимі. Для досліджень використано воду з природного джерела. Дослідження демонструють перспективи використання сокирницького клиноптилоліту для розробки промислових технологій очистки стічних, природних та питних вод. Через незворотну сорбцію іонів, використаний клиноптилоліт може використовуватися у промисловому будівництві та при прокладанні доріг.

**Ключові слова:** цеоліт, адсорбція, клиноптилоліт, очищення води, природні води.

Методами электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа исследовано элементный состав и структуру поверхности клиноптилолита Сокирницкого месторождения. Методами физико-химического анализа исследовано адсорбционные свойства клиноптилолита по отношению к ионам тяжёлых металлов Mn, Fe, Cu и аммония в статическом режиме. Для исследований использовано воду из природного источника. Исследования демонстрируют перспективы использования сокирницкого клиноптилолита для разработки примышленных технологий очистки сточных, природных и питьевых вод. Через необоротную сорбцию ионов использованный клиноптилолит может применяться в промышленном строительстве и при прокладке дорог.

**Ключевые слова:** цеолит, адсорбция, клиноптилолит, очистка воды, природные воды.

The electron-microscope and X-ray spectrum analysis methods were used to investigate the elemental composition and surface structure of Sokyryntsia's clinoptilolite. The physicochemical methods were used to examine the absorption properties of clinoptilolite in relation to the ions of Mn, Fe, Cu and ammonium in the static mode. Water samples were taken from nature source. The study has demonstrated the possibility of develop of industry purification technologies of waste, nature and drinking waters with subsequent use of clinoptilolite with absorbed heavy toxic metals in industrial or road construction.

**Keywords:** zeolite, adsorption, clinoptilolite, water purification, natural water.

**Вступ.** Цеоліти (в перекладі з грецького – киплячий камінь) – мінерали групи водних алюмосилікатів лужних та лужноземельних елементів. Занурений у воду, він довго виділяє бульбашки газу, а при нагріванні довго виділяє водяну пару. Розрізняють цеоліти синтетичні і природні, які у свою чергу поділяються за походженням на осадкові і вулканічні.

На даний час відомо більше 40 структурних видів природних цеолітів, найбільш поширеними з яких є кліноптилоліт, гейландит, натроліт, філіпсит, ломонтит, морденіт, шабазит, десмін, гармотом, фер'ерит, анальцим, еріоніт. Найбільш поширеними є кліноптилоліт  $(K_2Na_2Ca) \times Al_2Si_7O_{18} \times 6H_2O$ , морденіт –  $(Na_2K_2Ca) \times Al_2Si_{10}O_{24} \times 7H_2O$  і гейландит  $(Ca_4Na) \times Al_9Si_{27}O_{72} \times 24H_2O$ . Як правило, в природних цеолітах, крім основного мінералу містяться і супутні – пісок, кварц, глина, польовий шпат, олігоклаз. Вміст основних мінералів є одним з основних показників якості породи і її чистоти. Радіоактивність цеолітів не перевищує фонових значень земної кори регіону.

© Басараба Ю.Б., Засадний Т.М., 2015

В Україні родовище цеоліту знаходиться в с.Сокирниця (Закарпатська обл., Хустський р-н). Цеоліт Сокирницького родовища містить велику кількість клиноптилоліту. Достатня механічна міцність клиноптилоліту, стійкість до дії високих температур [13], агресивних середовищ і іонізуючого випромінювання, селективність до катіонів лужних, лужноземельних, рідкісноземельних, розсіяних і деяких важких металів, поглинальна здатність і ситовий ефект – усе це обумовлює широке використання мінералу. Завдяки строго визначеним розмірам пор (каналів) і внутрішніх порожнин вони є добрими сорбентами для багатьох неорганічних та органічних речовин [1, 2, 12, 13]. В сорбційні канали можуть проникати тільки ті молекули, розміри яких не перевищують їх величини (від 2 до 9 ангстрем) [9]. Іонно-ситовий ефект дозволяє адсорбувати з газових і рідких систем пари азоту,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$  [10, 13]. Встановлена здатність цеолітів адсорбувати радіоактивні іони цезію з розчинів, видаляти іони  $\text{NH}_4^+$  з стічних вод і водойм, адсорбувати іони  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ag}$  і інших металів з промислових стічних вод, очищувати природні гази. Ємність поглинання цеолітів у 30 разів вища, ніж у іонообмінних смол.

Освоєно виробництво штучних цеолітів (пермутити), тощо. Але синтетичні цеоліти за деякими властивостями (стійкість до високих температур, дії кислот) значно поступаються перед природними. Природні дегідратовані цеоліти здатні сорбувати молекули різних речовин, поглинати воду, гази, рідини і тверді речовини [13]. Інтенсивність адсорбції обумовлена величезною внутрішньою поверхнею мінералу, яка досягає 47%, в той час як у штучних цеолітів цей показник складає 50%, а вартість у декілька разів вища. До переваг природних цеолітів необхідно віднести їх здатність до регенерації, і як наслідок, можливість використання у багато цикловому режимі. Штучний цеоліт для очищення води не придатний, оскільки не задовольняє вимогам санітарних норм по органолептичним показникам і по кислотності. У свою чергу, природні цеоліти Закарпатського родовища з точки зору екології придатні, а за чистотою наближаються до штучного. Низька собівартість і унікальні властивості природних цеолітів роблять їх перспективними мінералами для очищення води [3, 5-8, 11].

**Актуальність теми.** Постійне зростання рівня забруднення природних та стічних вод внаслідок господарської діяльності людини вимагає пошуку нових ефективних і безпечних методів їх очищення. Відомі на сучасному етапі хімічні та фізико-хімічні методи очищення (хлорування, озонування, осмос, ультрафіолетове випромінювання) [13] дозволяють видалити з води забруднюючі речовини при цьому погіршуючи її фізико-хімічні властивості та природний сольовий баланс.

Карпатський регіон відомий наявністю значного числа цілющих природних вод, які отримали свої властивості завдяки природній фільтрації та іонного обміну пройшовши через наземні та підземні горизонти мінералів з відмінними адсорбційними властивостями (глини, алюмосилікати, цеоліти). Тому застосування таких природних мінералів-адсорбентів, зокрема цеолітів, при очищенні природних та стічних вод дозволить не тільки вилучити небезпечні і токсичні речовини, але й зберегти потрібний сольовий баланс води без використання хімічних реактивів.

Добре відомий інтерес світової науки до адсорбційних властивостей клиноптилолітів [3, 10, 13]. Однак, незважаючи на вже проведені дослідження, адсорбційні властивості цеолітів Карпатського регіону та можливості їх практичного застосування у промислових масштабах ще вивчено недостатньо.

Тому дослідження адсорбційних властивостей цеолітів, зокрема клиноптилоліту Сокирницького родовища, з метою вирішення ряду екологічних проблем (очищення води від токсичних і органічних речовин, важких металів, нафтопродуктів) є актуальними і сумніву не викликають [4].

**Завдання і мета.** Робота присвячена дослідженню адсорбційних властивостей Сокирницького клиноптилоліту щодо іонів важких токсичних металів та амонійного азоту

у статичному режимі. Крім того, досліджено елементний склад мінералу та структуру його поверхні.

**Методи та об'єкти досліджень.** Структуру поверхні та елементний аналіз клиноптилоліту проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу EVO 40XVP із енергодисперсійним рентгенівським спектрометром INCA Energy 350 (Carl Zeiss, Німеччина та Oxford Instruments, Англія). Вміст іонів металів та амонію визначені із застосуванням стандартизованих методів фізико-хімічного, атомно-абсорбційного та спектрометричного аналізу і відповідних їм методик виконання вимірювань. Аналіз води проводили в акредитованій лабораторії КП «Івано-Франківськводокотехпром».

Основні характеристики Сокирницького клиноптилоліту, який використовували у дослідженнях, відповідали ТУ У 14.5-00292540.001-2001. В експериментах використовували гранульовану фракцію з середнім діаметром частинок 5-7 мм. В якості об'єктів для вивчення процесів адсорбції іонів заліза (Fe), міді (Cu), марганцю (Mn), амонію ( $\text{NH}_4^+$ ) клиноптилолітом у статичному режимі використовували природну воду, яку брали у міському озері міста Івано-Франківськ. На початку досліджень проведено аналіз відібраних зразків води на вміст загального заліза, міді, марганцю та амонію.

Ступінь вилучення Сокирницьким клиноптилолітом іонів металів, що вивчалися, досліджували у статичному режимі, щоб зрозуміти можливості використання цього природного адсорбенту для очищення води на стадії відстоювання. Для цього наважку клиноптилоліту у розрахунку 5 г/л клали в ємності з водою, що містила 3000 мл води, і залишали на 5 діб. Воду періодично перемішували. Потім сорбент відділяли від розчину фільтруванням і аналізували на вміст заліза (Fe), міді (Cu), марганцю (Mn), амонію ( $\text{NH}_4^+$ ). Також проводили дослідження питної води на вміст лужноземельних металів (Ca, Mg) та фторидів до та після її контакту з клиноптилолітом протягом 45 год.

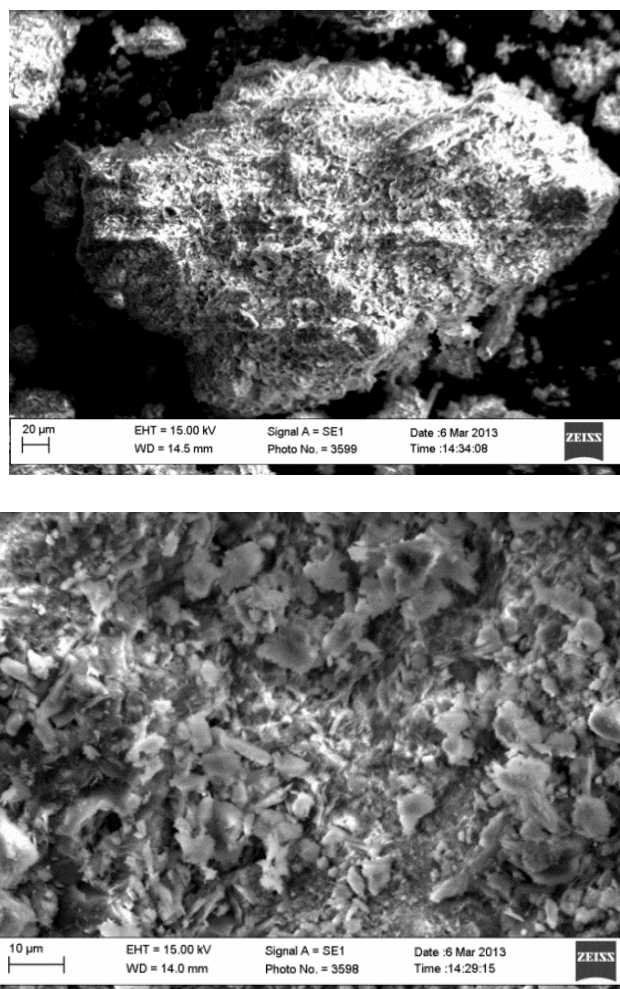
**Результати та їх обговорення.** Результати досліджень елементного складу клиноптилоліту наведені у табл. 1. Основу мінералу складають кисень, кремній та алюміній. Міститься, також, незначна кількість лужних і лужноземельних металів та залізо. При збільшенні поверхні мінералу на електронному мікроскопі (рис. 1) можна спостерігати шорстку поверхню цеоліту, яка визначає можливість його використання в якості сорбенту для видалення завислих і колоїдних домішок з води. Фото поверхні цеоліту показує наявність в його структурі вхідних «вікон», пор і каналів.

Таблиця 1

Вміст основних елементів клиноптилоліту Сокирницького родовища

Елемент		O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
Вміст	Мас.%	53,52	1,35	0,32	5,85	32,84	2,53	1,65	1,95
	Ат.%	67,66	1,19	0,27	4,39	23,65	1,31	0,83	0,70

Особливості будови клиноптилоліту (шорстка поверхня, наявність пор і каналів, вхідних вікон) пояснюється каркасною структурою будови. Каркас складається з тетраедрів, які вершинами утворюють восьмигранні кільця, створюючи канали в структурі цеоліту. Всередині каналів розміщуються молекули води («цеолітова вода»), а також катіони лужних ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) і лужноземельних металів ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Маючи велику кількість вхідних вікон на поверхні, структуру пронизану каналами, комплекс катіонів всередині себе, з'являється можливість використовувати клиноптилоліт як «молекулярне сито» і заміщувати катіони, які здатні пройти через молекулярне вікно (розмір вхідних вікон 3,5-4,8 Å) на структурні катіони мінералу. Після контакту з клиноптилолітом, з води поглинаються іони заліза, марганцю, міді. Крім того значно зменшується вміст амонію і вода стає більш лужною (збільшується водневий показник) (табл. 2).



**Рис. 1. Фотографії поверхні Сокирницького кліноптилоліту отримані за допомогою електронного мікроскопу**

*Таблиця 2*

**Вміст іонів металів у воді з міського озера (м.Івано-Франківськ) до і після контакту з кліноптилолітом Сокирницького родовища**

Показники, що контролюються	До контакту з кліноптилолітом	Після контакту з кліноптилолітом (5 діб)
Водневий показник, рН	6,75	7,74
Залізо (загальне), мг/дм <sup>3</sup>	0,22	≤ 0,1
Мідь, мг/дм <sup>3</sup>	0,022	0,011
Марганець, мг/дм <sup>3</sup>	0,029	≤ 0,01
Амоній, мг/дм <sup>3</sup>	0,16	≤ 0,05

рН – це один з найважливіших показників якості води, що багато в чому визначає характер і швидкість протікання хімічних і біологічних процесів, він відображає міру кислотності або лужності води. При нейтральному рН (рівному 7,0) кислоти і луги присутні у воді в рівній кількості (або відсутні зовсім). Таке середовище є найбільш збалансованим і оптимальним для проходження біохімічних реакцій в організмі.

Очищення води від амонію необхідна і на виробництві і в домашніх умовах. Необхідність проведення даної процедури обумовлена тим, що наявність надлишку цієї речовини у парі у присутності кисню підсилює корозію мідьвмісних сплавів конструкцій теплообмінників, що негативно впливає на їх справне функціонування. Вміст амонію у питній воді строго регламентується санітарними нормами. Підвищений його вміст у воді свідчить про наявність бактеріального зараження і надає питній воді неприємний запах і присмак. Постійне вживання води, яка містить надлишок амонію, викликає порушення

кисотно-лужного балансу в організмі. Очищення води від амонію необхідна, коли у безпосередній близькості знаходяться поверхневі стоки сільськогосподарських угідь, які використовують амонійні добрива; стоки з тваринницьких ферм; господарсько-побутові стічні води; стічні води підприємств харчової, лісохімічної, хімічної, коксохімічної промисловості.

Очищення води від амонію має дуже важливе значення для екології, тому що при підвищеному його вмісті зменшується здатність гемоглобіну у риб зв'язувати кисень, що призводить до скорочення їх чисельності. Поверхневі води з надлишковим вмістом амонію абсолютно непридатні для пиття. Видалення з води амонію на природному клиноптилоліті отримує широке застосування для невеликих систем внаслідок низьких капітальних витрат і простій автоматизації процесу [4]. Слід відзначити, що поглинання іонів важких металів клиноптилолітом є незворотним і тому відсутнє їх вимивання у ґрунти. Отже, використаний цеоліт не потребує утилізації і може бути використаний як компонент при будівництві доріг та промисловому будівництві [13]. Аналіз питної води, яка контактувала з клиноптилолітом, показав, що вода насичується іонами кальцію. При цьому, також, спостерігається незначне зменшення іонів магнію та фторидів (табл. 3).

Таблиця 3

**Вміст лужноземельних металів та фторидів у питній воді до і після контакту з клиноптилолітом**

Показники, що контролюються	До контакту з клиноптилолітом	Після контакту з клиноптилолітом (45 год)
Кальцій, ммоль/дм <sup>3</sup>	2,73	3,52
Магній, ммоль/дм <sup>3</sup>	1,06	1,04
Фтор, мг/дм <sup>3</sup>	≤ 0,09	0,069

**Висновки.** Проведені дослідження показують, що при контакті клиноптилоліту з водою в результаті іонного обміну між твердою і водною фазами спостерігається збагачення води іонами кальцію та зменшення вмісту іонів амонію та важких металів, зокрема заліза, марганцю та міді. Значно покращується водневий показник води.

Отже, клиноптилоліт Сокирницького родовища є перспективним, дешевим та ефективним мінералом для очищення природних вод, зокрема озер та ставків.

### Література

1. Василечко В. Адсорбція мангану на закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, Г. Гришук, Ю. Сулим, Ю. Кузьма. // Вісник Львівського університету: Серія хімічна. – Вип. 43. – 2003. – С. 100–107.
2. Василечко В. Адсорбція рВ(II) на закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, Г. Гришук, І. Нерода. // Вісник Львівського університету: Серія хімічна. – Вип. 50. – 2009. – С. 177–187.
3. Ватин Н.И. Применение цеолитов клиноптилолитового типа для очистки природных вод / Н.И. Ватин, В.Н. Чечевичкин, А.В. Чечевичкин, Е.С. Шилова // Инженерно-строительный журнал. – 2013. – № 2. – С. 81–88.
4. Ершов А.В. Очистка городских сточных вод от аммонийного азота клиноптилолитовой породой Закарпатья / А.В. Ершов, Л.В. Ярёмченко, Л.В. Лебеда, В.В. Алекберова // Химия и технология воды. – 1984. – Том 6(1). – С. 71–74.
5. Кравченко В.А. Очистка питьевой воды с использованием клиноптилолитовых фильтров / В.А. Кравченко, Ю.И. Тарасевич, Г.Г. Руденко, С.Г. Кожушко, А.С. Коростышевский, Н.Д. Кравченко // Химия и технология воды. – 1988. – Том 10(3). – С. 255–259.

6. Карташов А.П. Клиноптилолитовые фильтры для очистки высокомутных вод Закарпатья / А.П. Карташов, В.А. Кравченко, Ю.И. Тарасевич, А.Е. Кулишенко, Н.Д. Кравченко, В.Т. Остапенко // Химия и технология воды.–1989.–Том 11(7).–С.625-627.

7. Тарасевич Ю.И. Опыт применения клиноптилолита в качестве фильтрующего материала скорых фильтров на промышленной водоочистной станции / Ю.И. Тарасевич, Г.Г. Руденко, В.А. Кравченко, А.Г. Сидорович // Химия и технология воды.–1983.–Том 5(1).–С.54–55.

8. Тарасевич Ю.И. Природные цеолиты в процессах очистки воды / Ю.И. Тарасевич // Химия и технология воды.–1988.–Том 10(3).–С.210–218.

9. Тарасевич Ю.И. Кристаллохимический принцип избирательности природных цеолитов к крупноразмерным катионам / Ю.И. Тарасевич // Химия и технология воды.–1989.–Том 11(4).–С.305–310.

10. Тарасевич Ю.И. Физико-химические свойства закарпатского клиноптилолита и его применение в качестве фильтрующего материала при очистке воды / Ю.И. Тарасевич, Г.Г. Руденко, В.А. Кравченко, В.Г. Поляков // Химия и технология воды.–1979.–Том 1(1).–С.66–69.

11. Тарасевич Ю.И. Опыт использования цеолитизированного туфа для очистки цветных и среднемутных вод поверхностных водоёмов Украины / Ю.И. Тарасевич., Г.Г. Руденко, В.А. Кравченко, В.Е. Поляков, Я.В. Маслякевич // Химия и технология воды.–1982.–Том 4(2).–С.169–172.

12. Тарасевич Ю.И. Получение и свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца / Ю.И. Тарасевич, В.Е. Поляков, З.Г. Иванова, Д.А. Крысенко // Химия и технология воды.–2008.–Том 30(2).–С.159-170.

13. Яновська Е.С. Наукові основи безвідходної технології доочищення промислових стічних вод від сумішей іонів важких металів / Е.С. Яновська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності.– 2008.– №5.–С.50–54.

*Поступила в редакцію 24.12.2014*

*Рекомендував до друку д.т.н. Л.М. Архипова*